

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

Dossier: sept.

11 Veröffentlichungsnummer:

0 201 100
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86106289.1

22 Anmeldetag: 07.05.86

51 Int. Cl.: C 08 G 63/20, C 08 G 63/60,
C 08 G 63/66, C 09 D 3/64,
C 09 J 3/16

30 Priorität: 07.05.85 DE 3516352
18.04.86 DE 3613083

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.11.86
Patentblatt 86/46

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

71 Anmelder: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 1261, D-5210 Troisdorf, Bez. Köln (DE)

72 Erfinder: Müller, Hartmut, Dr., Siebengebirgsallee 19,
D-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder: Huber, Hans, Dr., Im Korresgarten 68,
D-5204 Lohmar (DE)
Erfinder: Franzmann, Gieselher, Dr., Markerbenhöhe 22,
D-5810 Witten (DE)
Erfinder: Elmenthaler, Bernd, Hellerstrasse 56,
D-4600 Dortmund (DE)

54 Seitenketten enthaltende Polyester und deren Verwendung.

57 Neue, bei Raumtemperatur flüssige, Hydroxylpolyester mit niedrigen Viskositäten bei relativ hohem Molekulargewicht und sehr niedrigen Glas-temperaturen besitzen Alkylseitenketten in im wesentlichen regelmässiger Anordnung entlang vorzugsweise unverzweigten oder wenig verzweigten Polyesterketten und entstehen durch Umsetzung von Monocarbonsäuren und/oder Monoalkanolen bzw. deren Estern oder Ethern von Polyesterbausteinen mit weiteren polyesterbildenden Derivaten.

Die neuen Polyester können besonders vorteilhaft nach Funktionalisierung für Beschichtungen oder als Klebstoffe verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die lösungsmittelfreie oder lösungsmittelarme Verwendbarkeit.

EP 0 201 100 A2

ACTORUM AG

BEST AVAILABLE COPY

- 1 -

Troisdorf, den 28.02.1986
OZ 86009 Dr.La./Bs.

1

5

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT
Troisdorf, Bez. Köln

10 Seitenketten enthaltende Polyester und deren Ver-
wendung

15 Die Erfindung betrifft Polyester, die über Ester- und/
oder Etherbrücken an die Hauptkette gebundene, unver-
zweigte und/oder verzweigte Alkylseitenketten enthal-
ten und in Beschichtungen oder Klebstoffen einsetzbar
sind.

20 Aus der US-PS 3,375,540 sind bei Raumtemperatur feste
Polyester bekannt, die Alkyl- bzw. Alkylenseitenketten
von substituiertem Bernsteinsäureanhydrid enthalten, wo-
rin die Seitenkette über ein Kohlenstoffatom mit der
Hauptkette verbunden ist. Deren Schmelzpunkte liegen
25 nur wenig niedriger als die von Polyestern ohne solche
Alkylseitenketten.

- 2 -

- 1 Weitere Polyester enthalten Seitenketten, gebildet aus
Resten von Dimer- und Trimerfettsäuren. Die sogenannten
Dimerfettsäuren entstehen durch Kondensation ungesättig-
ter Fettsäuren und enthalten stets auch Trimerfettsäure
5 und monomere Fettsäuren. Die Struktur der Dimerfettsäure
weist 2 Carboxylgruppen am Ende von Kohlenstoffketten
und 2 weiterer Kohlenstoffketten an einem Cyclohexenring
auf, wobei im Cyclohexenring und in einer Kette Doppel-
bindungen enthalten sind. Trimerfettsäuren entstehen durch
10 Reaktion eines weiteren Moleküls ungesättigter Fettsäure
mit der Doppelbindung des Cyclohexenringes und haben da-
her den Charakter stark verzweigter ungesättigter Tri-
carbonsäuren. Solche Polyester haben durch starke Verzwei-
gung der Hauptkette wesentlich erhöhte Schmelzviskositä-
15 ten und durch ungesättigte Gruppen eine unerwünschte Re-
aktivität und schlechte Licht- und Oxidationsbeständig-
keit.

- 20 Beschichtung aus Aminoplastharzen und Polyurethanen mit
Gehalten solcher Polyester nach der US-PS 4,423,179 und
der DE-OS 34 01 559 können nur aus Lösung aufgebracht wer-
den. Auch soweit nach dieser DE-OS Monocarbonsäuren mit
verestert werden, ergeben sich durch starke Kettenver-
zweigung nicht niedrige Glaspunkte und Viskositäten. Auch
25 die nach den DE-OS 24 41 921 und 25 07 985 hergestellten
Polyester sind nicht niedrigschmelzend und erfordern Lö-
sungsmittel bei der Verarbeitung, wobei eine enge Moleku-
largewichtsverteilung und starke Verzweigung der Polyeste-
30 re ebenso ungünstig sind wie der über die Herstellung von
Carboxylpolyestern und Umsetzung mit Epoxialkoholen oder
Alkylenoxiden erfolgende Herstellweg.

35

- 3 -

- 1 Die bekannten Polyester zur Herstellung von Beschich-
tungen und/oder Klebstoffen besitzen bei teilweise
hohen Molekulargewichten zu hohe Schmelz-
viskositäten und zu hohe Glasumwandlungstemperaturen.
- 5 Es ist daher nicht oder schwer möglich, diese Polyester
oder daraus durch Umsetzung mit funktionalisierenden
Verbindungen hergestellte vernetzbare Produkte, frei von
Lösungsmitteln oder mit wenig Lösungsmitteln zu verarbei-
ten.
- 10 Es bestand daher die Aufgabe, solche Polyester zu ent-
wickeln, die nach einer Vernetzung, d.h. nach Umsetzung
mit funktionalisierenden Verbindungen und der Vernetzung
der so entstehenden Produkte, zu sehr elastischen Mate-
15 rialien führen und nach Möglichkeit lösungsmittelfrei
oder lösungsmittelarm verarbeitet werden können.
- Hierzu war es notwendig, den Erweichungspunkt gegenüber
den dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Poly-
estern bei gleichzeitiger Erhaltung des Molekulargewichts
20 soweit abzusenken, daß bei Raumtemperatur flüssige Poly-
ester und flüssige funktionalisierte Polyester erhalten
werden.
- 25 Gleichzeitig war nach Möglichkeit eine niedrige Glas-
umwandlungstemperatur anzustreben, um eine Versprödung
der Beschichtungen und/oder Klebstoffe auch bei tiefen
Temperaturen zu vermeiden.
- 30 Die niedrige Glasumwandlungstemperatur war nicht nur für
Polyester mit Gehalten aliphatischer Dicarbonsäuren an-
zustreben, sondern auch für überwiegende Gehalte von
aromatischen Polycarbonsäuren, welche als Stoffbestand-
teile vielfach zu bevorzugen sind, jedoch nach dem Stand
35 der Technik niedrige Glasumwandlungstemperaturen nicht
ermöglichen.

- 1 Es wurde nun gefunden, daß die Forderungen der gestellten Aufgabe überraschend sogar gleichzeitig erfüllt werden können, wenn aliphatische, d.h. vollständig oder ganz überwiegend gesättigte Seitenketten über Ester- oder
- 5 Etherbindungen an die Hauptkette der Polyester gebunden sind.

- Gegenstand der Erfindung sind daher bei Raumtemperatur flüssige Hydroxylpolyester mit OH-Zahlen von 10 bis 100
- 10 aus zwei- und mehrfunktionellen Ausgangsstoffen, gekennzeichnet durch über Ester- und/oder Etherbindungen von tri- oder mehrfunktionellen Carbonsäuren und/oder Triolen oder mehrfunktionellen Polyolen und/oder Hydroxydicarbonsäuren entlang der Hauptkette der Polyester gebundene geradkettige oder verzweigte Alkylseitenketten von
- 15 4 bis 36 C-Atomen, wobei das Molverhältnis von Estersegmenten der Hauptkette zu Alkylseitenketten 1,0 zu 0,02 bis 2,0 beträgt, mit Glasumwandlungspunkten kleiner als 0° C, vorzugsweise kleiner als -20° C.
- 20 Als Estersegment der Polyester wird dabei die sich wiederholende Gruppierung $-g \sim g-o-\sim-o-$ aus Di- oder Tricarbonsäure und \sim als deren Kohlenwasserstoffrest und einem Di- oder Triol mit \sim als deren Kohlenwasserstoffrest verstanden, wobei die Alkylseitenkette über eine
- 25 dritte Carboxylgruppe der Tricarbonsäure oder eine dritte Hydroxylgruppe des Triols gebunden ist.

- Die erfindungsgemäßen Polyester sind unvernetzt und weitgehend linear, d.h. aus unverzweigten Hauptketten mit
- 30 nur vergleichsweise geringer, durch trifunktionelle Glieder der Hauptkette bedingter Kettenverzweigung, aufgebaut, obgleich Tricarbonsäuren bzw. höhere Polycarbonsäuren und ggf. Triole bzw. höher funktionelle Polyole notwendig in dem Maße mit zu verwenden sind, wie Alkylseitenketten über Ester- und/oder Etherbindungen an
- 35 die Hauptkette der Polyester zu binden sind.

- 1 Demgemäß weisen die neuen Polyester ganz oder überwiegend
eine Art Kammstruktur - in vereinfacht gesehener ebener
Projektion - auf bzw. eine Struktur, in der die Alkyl-
seitenketten in möglichst regelmäßiger, statistischer An-
5 ordnung aus der im wesentlichen linearen und unverzweig-
ten Hauptkette der Polyester herausragen.

10 In den erfindungsgemäßen Polyestern stammen die Alkylsei-
tenketten aus Monocarbonsäureresten oder aus Monoalkanol-
resten, die an dritte Funktionen, d.h. Carboxylgruppen
oder Etherbrücken von Tricarbonsäuren oder ggf. Tetracar-
bonsäuren, oder von Triolen oder ggf. Tetraolen in den
Estersegmenten gebunden sind. Die Alkylseitenketten sind
15 im wesentlichen gleichmäßig entlang der Hauptkette der
Polyester gebunden, d.h. die Estersegmente der Haupt-
kette aus Di- bzw. Polycarbonsäuren, Di- bzw. Polyolen
und Dihydroxy-mono- bzw. Hydroxydicarbonsäuren besitzen
zumindest teilweise Carboxyl- oder Ethergruppen mit dar-
an gebundenen Alkylresten der Monocarbonsäure bzw. Mono-
20 alkohole.

Es ist erfindungsgemäß erforderlich, daß im wesentlichen
eine Funktionalität der polyesterbildenden Bestandteile
von lediglich 2 oder wenig mehr in der Polyesterhauptket-
te vorliegt, d.h. daß lediglich 2 Carboxylgruppen der Po-
25 lycarbonsäuren bzw. lediglich 2 Hydroxylgruppen der Poly-
ole oder lediglich durchschnittlich 2 polyesterbildende
Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen einer Hydroxypolycarbon-
säure in der Hauptkette der Polyester gebunden sind, ob-
gleich als Ausgangsstoffe Tricarbonsäuren bzw. höhere Po-
30 lycarbonsäuren und Triole bzw. höhere Polyole zusätzlich
zu Dicarbonsäuren und Diolen verwendet werden. Die drit-
te Carboxylgruppe der Tricarbonsäuren und dritte OH-Grup-
pe der Triole trägt durch Wahl der Ausgangsstoffe und
Herstellbedingungen die genannte Alkylseitenkette.
35 Es ist daher erfindungsgemäß vorgesehen, vorzugsweise Al-

- 1 kylester von mindestens trifunktionellen Carbonsäuren, ins-
besondere Monoester von Tricarbonsäuren und Diester von
Tetracarbonsäuren, jedoch auch Dialkylester von Tricarbon-
5 säuren und ggf. Trialkylester von tetrafunktionellen Car-
bonsäuren bzw. aliphatische Monoester von Triolen und Di-
ester von Tetraolen, jedoch auch Diester aliphatischer
Carbonsäuren von Triolen und Triester aliphatischer Carbon-
säuren von Tetraolen als Ausgangsstoffe neben den üblichen
Dicarbonsäuren und Diolen bzw. Hydroxycarbonsäuren zu ver-
10 wenden. Bevorzugt sind Glycidylester von Monocarbonsäuren
und Mono- bis Trialkylester von Tricarbonsäuren, wobei bei
der Polyesterbildung eine Alkylestergruppe der Monocarbon-
säure im Polyester erhalten bleibt, während weitere Alkyl-
estergruppen in üblicher Weise abgespalten werden. Weiter
15 bevorzugt sind Trimethylolpropanester von Monocarbonsäuren.
Erfindungsgemäß ist es jedoch in vielen Fällen auch mög-
lich, anstelle von besonders Monoestern von Polycarbon-
säuren bzw. Monocarbonsäureestern von Polyolen von den
Einzelkomponenten Tri- und höhere Polycarbonsäuren plus
20 Monoalkohol bzw. Triol oder höhere Polyole plus Monocar-
bonsäure auszugehen, selbst Kombinationen von Polycar-
bonsäure und Monocarbonsäure bzw. Polyol und Monoalkanol
sind möglich. Diese Verfahrensweise ist nicht bevorzugt.
- 25 Erfindungsgemäß ist es entschieden bevorzugt, zum Aufbau
der Alkylseitenketten verzweigte Alkohole in Form ihrer
Ester oder als Einzelkomponente oder verzweigte Monocar-
bonsäuren als deren Ester oder als Einzelkomponente ein-
zusetzen.
- 30
- Als Ausgangsstoffe können bekannte aliphatische Di-, Tri
und höhere Polycarbonsäuren, aromatische Di-, Tri- und
Polycarbonsäuren, Dihydroxy-monocarbonsäuren und Hydro-
35 xydicarbonsäuren sowie Mono- und Dialkylester der ge-

- 1 nannten Di- und höher funktionellen Carbonsäuren, Mono-,
bzw. Dicarbonsäureester von Diolen und höheren Polyolen
bzw. Dimonocarbonsäureester und Mono- bzw. Dialkylester
5 die Mono- und Dialkylether von Diolen und höheren Poly-
olen sowie die Monocarbonsäuren und Monoalkanole selbst
eingesetzt werden.

10 Zum Aufbau der Hauptkette der Polyester sind folgende
zwei- und mehrfunktionelle, polyesterbildende Ausgangs-
stoffe bevorzugt:

15 als tri- und mehrfunktionelle Polycarbonsäuren, Trimel-
litsäure, Trimesinsäure, Hemellithsäure, Pyromellithsäure
und deren polyesterbildende Derivate sowie sehr bevor-
zugt Trimellitsäureanhydrid und Trimellitsäuremonoalkyl-
ester sowie Trimellitsäure-dialkylester und -trialkyl-
ester.

20 als Dicarbonsäuren, z.B. Terephthalsäure, Hexahydrophthal-
säure, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäu-
re und aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlen-
stoffatomen, wie z.B. Azelainsäure, Sebazinsäure, Dode-
kandisäure sowie deren polyesterbildende Derivate,

25 als Triole und mehrfunktionelle Polyole Glycerin, Penta-
erythrit und sehr bevorzugt Trimethylolpropan, Trimethy-
lolethan, Di-Trimethylolpropanether und deren Ester und
Ether, Glycidylester von Monocarbonsäuren, besonders der
30 sogenannten Versaticsäuren.

35 als Mono- bzw. Dihydroxycarbonsäure, z.B. Hydroxybern-
steinsäure (Apfelsäure) und als Dirole, aliphatische Di-
ole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Monoethylenglykol
oder Hexandiol sowie Etherdirole wie Diethylenglykol,

- 1 Triethylenglykol bis zu Polyether-glykolen mit Mol-Gew. 1.000.

5 Zum Aufbau der Alkylseitenketten sind geradkettige oder verzweigte Alkanole oder aliphatische Monocarbonsäuren mit 4 bis 36, vorzugsweise 4 bis 18 Kohlenstoffatomen bzw. die Mono- oder ggf. Diester bzw. Mono- oder ggf. Diether der genannten drei- oder mehrfunktionellen Polyole, Polycarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren geeignet.

- 10 Sehr bevorzugt sind verzweigt-kettige Alkanole, insbesondere 2-Ethylhexanol oder ggf. tert.-Butanol sowie verzweigt-kettige aliphatische Monocarbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder α, α -Dialkylmonocarbonsäuren in Form der Versaticsäuren, z.B. mit 9 bis 11 Kohlenstoff-
- 15 atomen.

Weiter sind entschieden gesättigte polyesterbildende Ausgangsstoffe bevorzugt, d.h. gesättigte Diole und Dicarbonsäuren, gesättigte Tricarbonsäureester oder ggf. Tricarbonsäure, gesättigte Triole und besonders Glycidylester oder ggf. Glycerin. Es können aber auch kleinere

20 Anteile ungesättigter Ausgangsstoffe verwendet werden bis ca. 2 Mol-%, z.B. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure.

- 25 Die erfindungsgemäße Aufgabe ist besonders vorteilhaft unter Verwendung von Trimellitsäure-tri-2-ethylhexylester lösbar. Weiterhin bevorzugt sind Trimethylolpropanmonoester, besonders der -mono-2-ethylhexylester.

30 In den erfindungsgemäßen Polyestern soll das Molverhältnis von Estersegmenten der Hauptkette zu Seitenketten 1 zu 0,02 bis 2,0 betragen. Als Estersegment der Hauptkette wird dabei der 2-wertige Rest aus einem Dicarbonsäurerest verbunden mit einem Diolrest

35 verstanden, ohne Rücksicht darauf, ob dieses Ester-

- 1 segment weitere Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen
trägt oder nicht trägt. Zwar wäre ein solches Molver-
hältnis von 1,0 zu 4,0 denkbar, doch sind Polyester,
zumal lineare Polyester, aus einem Dialkanolester ei-
5 ner Tetracarbonsäure und dem Dialkanolester eines Te-
traols nur schwer zu verwirklichen. Demgegenüber ist
ein Polyester mit dem genannten Molverhältnis 1,0
zu 2,0 mit im Mittel einer Alkylseitenkette je Dicar-
bonsäurerest und einer Alkylseitenkette je Diolrest,
10 beispielsweise aus Trimellitsäure-mono-2-
ethylhexylester und Trimethylolpropan-mono-2-ethylhexan-
säureester durchaus herstellbar und sinnvoll.
- Molverhältnisse von Estersegmenten der Hauptkette zur
Seitenkette von 1,0 zu 0,05 bis 1,0 sind bevorzugt. Die
15 Polyester gemäß der Erfindung haben bemerkenswerte Ei-
genschaften.
- Insbesondere wird eine Verzweigung der Polyesterketten
weitgehend vermieden, so daß nicht nur die
teilnehmenden Diole und Dicarbonsäuren, sondern alle
20 Polyole durchschnittlich 2 Hydroxylgruppen zur Poly-
esterbildung zur Verfügung stellen, alle Polycarbon-
säuren ebenfalls 2 Carboxylgruppen polyesterbildend
in den Estersegmenten der Hauptkette enthalten haben
und in Hydroxycarbonsäuren ebenfalls 2 der funktionel-
25 len Gruppen zur Bildung von Estersegmenten der Haupt-
kette beitragen. Eine geringfügige Kettenverzweigung
der Polyesterketten ist jedoch nicht vermeidbar und
kann toleriert werden.
- 30 In den erfindungsgemäßen Polyestern liegen die Glaste-
peraturen vorzugsweise unter 0°C , sehr bevorzugt unter
minus 20°C .

1 Gleichzeitig haben die Polyester eine breite Molgewichts-
verteilung und Molekulargewichte von etwa 1.000 bis etwa
10.000 oder mehr, wobei 2.000 bis 5.000 bevorzugt ist. Die
OH-Zahl liegt zwischen 10 bis 100, vorzugsweise 20-60 mg
5 KOH/g. Die Polyester sind bei 20° C flüssig. Die Glas-
temperaturen liegen unter minus 10° C, überwiegend sogar
wesentlich darunter. Die Viskositäten in (Pa.s) bei
20° C liegen zwischen 70 und ca. 5.000.

Die neuen Seitenketten-Polyester haben die besondere Ei-
10 genschaft, daß bei nur geringer Erhöhung der Temperatur
ein wesentliches Absinken der Viskosität erfolgt. Damit
ist die Aufgabe gelöst, Polyester zur Verfügung zu
stellen, deren Verarbeitung lösungsmittelfrei erfolgen
kann.

15 Aufgrund ihrer Struktur sind die erfindungsgemäßen Po-
lyester amorph.

Sehr bemerkenswert ist, daß die genannte Aufgabe nicht
nur mit aliphatischen Dicarbonsäurekomponenten oder ali-
phatischen Polycarbonsäurekomponenten, sondern mit aro-
20 matischen Dicarbonsäure- und Polycarbonsäurekomponenten,
sogar mit ausschließlichem Anteil von aromatischen Po-
lycarbonsäuren gelöst werden kann, obgleich ein Poly-
ester aus beispielsweise Terephthalsäure und Ethylengly-
kol bei 100° C fest ist und eine Glasstemperatur von
25 73° C aufweist, die auch durch eine Verwendung einer Mi-
schung aromatischer Dicarbonsäuren nicht wesentlich ge-
senkt werden kann.

Nach dem Stand der Technik mußten Polyester mit tiefen
Glasumwandlungstemperaturen einen hohen Anteil alipha-
30 tischer Dicarbonsäure oder Diole aufweisen, wodurch ihre
Haftung zu polaren Oberflächen bei Verwendung als Kleb-
stoff, besonders zu Metallen, sehr gering ist.

Die erfindungsgemäßen Polyester besitzen auch bei sehr
35 hohen Anteilen aromatischer Bausteine gleichzeitig nie-

- 1 drige Schmelzviskosität und tiefe Glasumwandlungstemperaturen und weisen eine ausgezeichnete Haftung zu Metall auf.
- 5 Die Glasumwandlungstemperatur der beschriebenen Polyester liegt bei gleichen Anteilen an aromatischen Dicarbonsäuren wesentlich tiefer als die der bekannten Polyester.

Die Glasumwandlungstemperatur sinkt mit höherem Mol-Gehalt von Alkylseitenketten und mit zunehmender Länge der Alkylseitenketten.

- Beispiel hierfür zeigt Tabelle 1. Auf die Eigenschaften ist es jedoch von geringem Einfluß, ob die Alkylseitenkette an die Dicarbonsäurekomponente oder die Diolkomponente der Estersegmente gebunden ist und ob die Bindung durch eine Etherbrücke oder eine Estergruppe erfolgt.

- Die wesentlich erniedrigte Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyester ist von besonderer Bedeutung für die lösungsmittelarme oder lösungsmittelfreie Verarbeitung, wobei die Erniedrigung der Viskosität durch die Anzahl und die Länge der Seitenketten eingestellt werden kann. Der Zusatz von Weichmachern oder Reaktivverdünnern kann daher entfallen, anders als bei bekannten Polyestern.

- Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester ist insbesondere ihr Charakter als Hydroxylpolyester maßgebend, wodurch eine Umsetzung mit reaktiven oder vernetzbaren Verbindungen, wie Isocyanaten, Melamin- oder Benzoguanaminharzen, Epoxiden, Silanestern o. dgl. vorgesehen ist, durch welche die erfindungsgemäßen Polyester vernetzbar werden. Weiterhin kann eine Umsetzung der Hydroxypolyester mit Carbonsäureanhydriden und anschließende Vernetzung mit Epoxiden oder Polyoxazolinen und die Peroxid- oder Strahlenhärtung nach Funktionalisierung mit ungesättigten Gruppen erfolgen.

- 1 Durch die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyester werden Beschichtungen oder Klebstoffe elastischer und kältebeständiger. Als Reaktivkleber sind funktionalisier-
te Produkte aus den erfindungsgemäßen Polyestern, beson-
5 ders für den Verbund von Materialien gleicher oder unterschiedlicher Qualität, wie etwa Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik, Leder u.a. einsetzbar, wobei für den Auftrag geringere Temperaturen nötig sind. Die ausgehärteten Massen weisen eine sehr gute Elastizität bei zugleich guter Festigkeit auf. Als Flüssigpolyester eignen sich die
10 beschriebenen Polyester aufgrund ihrer tiefen Glasumwandlungstemperaturen besonders für Kaschier- und Haftklebeanwendungen, wobei speziell an polaren Substraten eine bessere Haftung erreicht wird als mit bekannten Flüssig-
15 estern. Der Grad der Klebrigkeit ist weiterhin durch Art und Menge der Alkylseitenketten beeinflussbar. Zusätze von klebrig machenden Harzen, Pigmenten, Alterungsschutzmitteln, Füllstoffen wie Silica, Kreide u.a. sind möglich.
- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester können im wesentlichen zwei Wege beschritten werden. Die Monocarbonsäuren und Monoalkanole können (vor der Polyesterbildung) mit tri- oder mehrfunktionellen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder deren esterbildenden Deriva-
25 ten, insbesondere den Methylestern bzw. den tri- oder mehrfunktionellen Polyolen, zu Monoestern oder ggf. Diestern oder den Monoethern oder ggf. Diethern umgesetzt werden. Diese Verfahrensweise ist insbesondere bei den schwerveresternden Versaticsäuren und ggf. auch bei verzweigten Alkoholen wie 2-Ethylhexanol ratsam. Der Ein-
30 bau von Versaticsäuren ist durch Verwendung der entsprechenden handelsüblichen Glycidylester möglich, wobei vorzugsweise zunächst mit einer Dicarbonsäure, beispielsweise einer aliphatischen Dicarbonsäure und im zweiten Schritt mit aromatischen Dicarbonsäureanhydriden umge-
35 setzt wird, worauf weitere Polyesterrohstoffe zugegeben werden können.

- 1 Zum anderen können Monocarbonsäuren und/oder Monoalkanole bei der Veresterung und Polyesterbildung anwesend sein, wobei auch ein Überschuß der monofunktionellen seitenkettenbildenden Verbindungen möglich und zweckmäßig ist.
- 5 Die Umesterung und Polyesterbildung kann durch Katalysatoren gefördert werden. Weiterhin kann die statistische Verteilung durch ggf. gesenkte Veresterungstemperaturen und erhöhte Veresterungszeit gefördert werden. Im allgemeinen liegen die Temperaturen bei der Veresterung und Polyesterbildung bei 180 bis 260° C, vorzugsweise 200 bis 240° C.

Am Ende der Polykondensation wird vorzugsweise der Druck auf 10 bis 20 mbar gesenkt.

- Verzweigte Alkylgruppen, besonders in vorgebildeten Estern
- 15 der Tricarbonsäurealkylester und Glycidylversatricsäure-ester werden bei der Polykondensation erfindungsgemäß praktisch nicht abgespalten. Es ist möglich, aber nicht bevorzugt, Monoalkanole zusammen mit Tricarbonsäuren oder Triole und aliphatische Monocarbonsäuren zusammen mit
- 20 Triolen bei der Polykondensation einzusetzen und so die Alkylseitenketten während der Polykondensation zu bilden.

- Es ist aber entschieden vorzuziehen, entsprechende Mono- ester oder Monoether oder die Di- und Triester vorzubilden, bei denen alle monofunktionellen Alkylseitengruppen
- 25 bis auf eine pro Mol abgespalten werden.

Trimethylolpropan ist besonders in Form seiner Mono- bis Triester bevorzugt.

30

- Erfindungsgemäß ist es in den neuen Seitenkettenpolyestern bevorzugt, daß von 90 % oder mehr der Estersegmente keine konventionellen Zweigketten aus Polyestersegmenten aus-
- 35 gehen.

- 1 Bei der Herstellung der Polyester ist überprüfbar, daß
die Alkylreste von an der dritten Funktion von Tricarbon-
säuren gebundenen Monoalkoholen und an die dritte Funk-
tion von Triolen gebundenen Monocarbonsäuren nicht ab-
5 gespalten werden und in den Hydroxylpolyestern erhalten
sind, was auf einfache Weise durch Analyse des Destil-
lats von Veresterung und Polykondensation geschehen kann.

10

- 15 Es wird ein Überschuß von Diolen plus Triolen bzw. deren
Estern oder Derivaten eingesetzt gegenüber Dicarbonsäu-
ren plus Tricarbonsäuren bzw. deren Estern oder Deriva-
ten und mit Fortschreiten der Polykondensation der Über-
schuß des Diols entfernt, bis Hydroxylzahlen von 10 bis
20 100 und Säurezahlen (SZ) unter 5, vorzugsweise unter 3,
sehr bevorzugt unter 1, erreicht sind.

- Bei der Entfernung der letzten Mengen von überschüssigem
Diol und Absenkung der OH-Zahlen auf den Endwert darf
25 nicht Vernetzung durch Abspaltung von Alkylseitenketten
eintreten, die sich durch Stehenbleiben des Rührers ei-
nem schnellen Anstieg der Viskosität um mindestens eine
Zehnerpotenz und Entstehen einer zähelastischen Masse
anzeigt. Ein solcher verdorbener Ansatz ist in gleicher
30 Weise zu wiederholen, wobei aber eine um 5 höhere OH-Zahl
als die zuletzt gemessene des verdorbenen Ansatzes die
endgültige OH-Zahl ist oder ggf. die letzte Temperatur
der Polykondensation um 10° C zu senken ist bzw. der
Druck auf 40 bis 50 mbar zu erhöhen ist.
- 35 Ein weiterer Weg ist der Einsatz von Tricarbonsäuretrial-

- 1 kylestern (vgl. Beispiel 1) anstelle gleicher Molmengen der Monoester oder des Esters nach Beispiel Ib). Trimethylolpropan-monoester (Beispiel Ia) und besonders Glycidylester, insbesondere die aller Versaticsäuren, er-
5 wiesen sich als sehr stabil.

Gemäß Anspruch 13 erfolgt daher die Herstellung der erfindungsgemäßen Hydroxylpolyester mit Alkylseitenketten durch ein

- 10 Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit OH-Zahlen von 10 bis 100 aus zwei- und mehrfunktionellen Ausgangsstoffen, wobei im Überschuß bei der Polyesterbildung vorhandene Diole im Laufe der Polyesterbildung entfernt werden nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als difunktionelle polyesterbildende Bestandteile aliphatische Diole und aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren, als trifunktionelle Bestandteile, Tri- oder Polycarbonsäuren, Tri- oder Polyole
15 oder Hydroxycarbonsäuren, deren polyesterbildende Derivate und Monoalkanole und/oder aliphatische Monocarbonsäuren als freie Verbindung oder als Ester bzw. Ether der trifunktionellen polyesterbildenden Bestandteile eingesetzt werden, wobei mindestens je dritte
20 oder höhere Carboxyl- oder Hydroxylfunktion der trifunktionellen polyesterbildenden Bestandteile ein oder mehr Mole Monoalkanol oder aliphatische Monocarbonsäure als freie Verbindung oder Ester bzw. Ether vorhanden sind und zu Polyestern umgesetzt werden.
- 25
- 30 Die Bestimmung des Glaspunktes (T_g) wurde mit einem Differentialkalorimeter, Mod. DSC 1 der Fa. Perkin-Elmer, durchgeführt.
- Die Endgruppenkonzentration wird durch die Säurezahl SZ,
35 Hydroxylzahl OHZ, beide in mg KOH/g bzw. die Carboxyl-

- 1 zahl (C) in mVal.COOH/kg Polymer nach H. Pohl, Analytic. Chem. 26 (1954), 1614, gemessen.

5 Die angegebenen Molekulargewichte sind durchschnittliche Molekulargewichte (M) aufgrund von Messungen der Gelpermeations-chromatographie (GPC) und Abschätzung aufgrund der enthaltenen Peaks, die Schwerpunkte der enthaltenen Molekulargewichte anzeigen, bzw. mittlere Molekulargewichte (M), berechnet aus der OH-Zahl.

- 10 Besonders bevorzugt ist die Verwendung der neuen Polyester als Haftklebstoffe, nachdem 10 bis 90 % der Hydroxylgruppen durch Methacrylgruppen oder Acrylgruppen ersetzt worden sind durch Vernetzung mit Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen. Im Falle von UV-Strahlen wird ein Photosensibilisator, beispielsweise nach Polymers Paint Colour Journal, Vol. 175 (April 1985), Seiten 247 bis 250, in Mengen von 1 % vor der Vernetzung zugesetzt. Die Polyester können gemäß den mit F bezeichneten
- 15 Beispielen mit an sich beliebigen Acrylverbindungen und Methacrylverbindungen umgesetzt werden, die eine weitere, mit Hydroxylgruppen reaktionsfähige Gruppe, wie die Isocyanatgruppe, eine Ethergruppe oder eine Glycidylgruppe enthalten, wobei im Falle von Glycidylacrylaten und Meth-
- 20 acrylaten zunächst durch Umsetzung mit Dicarbonsäureanhydrid ein Carboxylpolyester herzustellen ist. Als Haftklebstoffe werden dabei flächige Beschichtungen auf Papier, Kunststoff o.dgl. verstanden, welche die besondere Eigenschaft der Dauerklebrigkeit aufweisen.
- 25 Für diese bevorzugte Verwendung sind besonders die beanspruchten Polyester geeignet, da auf diese Weise Haftklebstoffe herstellbar sind, die nicht Lösungs- oder Verdünnungsmittel enthalten, welche bei der Vernetzung stören.

1 Beispiel 1

In einem Reaktor mit aufgesetzter Kolonne, Kontroll- sowie Kontaktthermometer wird unter Rühren und Stickstoffatmosphäre aus 464 g (2,417 Mol) Trimellitsäureanhydrid und 990 g (7.615 Mol) 2-Ethylhexanol der Triester mit 0,75 g Octylenglykoltitanat als Katalysator durch Veresterung bei 160 bis 210° C in 5 Stunden unter Einhaltung einer Kolonnenkopftemperatur von ca. 102° C hergestellt. Wenn eine Säurezahl von ≤ 3 mg KOH/g erreicht ist, werden 333 g (3.142 Mol) Diethylenglykol zugegeben und die Kolonne geschlossen. Nach Umstellen auf eine Destillationsbrücke wird umgeestert und bei 200 bis 230° C 2-Ethylhexanol so abdestilliert, daß die Brudentemperatur 165° C nicht überschreitet. Wenn die Brudentemperatur bei einer Innentemperatur von 230° C auf ≤ 100 ° C fällt, wird Vakuum angelegt (800 mbar fallend auf 300 mbar), so daß die Brudentemperatur im Bereich 100 bis 165° C liegt. So wird umgeestert, bis die Endkennzahlen erreicht sind. Dann wird das Vakuum mit Stickstoff aufgehoben und das Produkt gekühlt.

25	Kenndaten:	SZ	$\leq 0,2$ mg KOH/g	$\bar{M} = 4.000-5.000$
		OHZ	40,0 mg KOH/g	
		V_{20}	88 Pa.s	
		T_g	- 38° C	

Es wurden dabei im Destillat des Ansatzes 676 g 2-Ethylhexanol und 84 g Diethylenglykol gefunden.

Im hergestellten Produkt errechnet sich daraus, daß 1 Mol 2-Ethylenhexanol je Mol Trimellitsäure gebunden und als Alkylseitenkette enthalten ist, was sich durch Analysen bestätigt. Das Verhältnis von Estersegmenten zu Alkylseitenketten ist 1 : 1 Mol.

35 Bei Folgeansätzen dieses Alkylseitenketten-Polyesters

1 kann das Destillat als Quelle für 2-Ethylhexanol eingesetzt werden, wobei bei der Polyesterbildung die Menge Diethylenglykol entsprechend der schon zugesetzten Menge vermindert wird.

5

Beispiel 2

13,57 kg Glycidylester der Versaticsäure 10(Cardura(R)E10 der Shell) 2 wurden in einem Reaktor mit aufgesetzter Kolonne, Kontroll- sowie Kontaktthermometer unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 110° C erwärmt. Zum Glycidylester wurden dann 4,35 kg Adipinsäure und 67 g DYNAPOL A 1 V^(R) (1) zugegeben. Die Glycidyladipatbildung fand unter schwacher Wärmetönung statt, die eine Temperatursteigerung auf 140° C zur Folge hatte. Die Temperatur von 140° C wurde 30 min. gehalten. Danach erfolgte die Zugabe von 8,81 kg Phthalsäureanhydrid und 5,52 kg Diethylenglykol. Der Reaktorinhalt wurde in 1 Std. 30 min. auf 235° C geheizt. Nach 5 Std. bei 235° C wurden 22 g Octylenglykoltitanat zugegeben und ein Vakuum von 150 mbar angelegt. Der Druck wurde innerhalb von 2 Std. 30 min. bis auf 10 mbar, danach weiter auf 5 mbar gesenkt. Nach 4 Std. unter diesen Bedingungen wurde die Kondensation durch Brechen des Vakuums und Kühlen des Produktes beendet. Das Produkt hatte eine SZ < 1 mg KOH/g und eine OHZ von 40 mg KOH/g sowie eine Viskosität $V_{20} = 4.350$ Pa.s.

Die Glasumwandlungstemperatur liegt bei -15° C.

$\bar{M} = 2.800$ bis 3.800

Im Destillat wurde nur der Überschuß des Diethylenglykols gefunden, aber praktisch keine Versaticsäure. Dementsprechend ist der Rest der Versaticsäure als Alkylseitenkette an den Glycerinrest des Polyesters gebunden, was durch Analysen bestätigt wurde. Das Verhältnis von Estersegmenten zu Alkylseitenketten beträgt 1 : 0,53 Mol.

35

- 1 2) Glycidylester der Versaticsäure der Gesamtkohlenstoff-
anzahl 10 mit , '-Kettenverzweigung durch überwie-
gend Methylgruppen mit einem kleineren Anteil Ethyl-
gruppen.
- 5 1) Addukt aus phosphoriger Säure und 3 Mol Glycidylester
der Versaticsäure 10 (Cardura (R) 10 der Shell) nach
EP-A₁ 0 117 912, als Schutz vor oxidativem Abbau.

10 Beispiel 3

In einem Reaktor mit aufgesetzter Kolonne, Kontroll- so-
wie Kontaktthermometer werden unter Rühren und Stick-
stoffatmosphäre bei gleichzeitigem Aufheizen chargiert:
13,42 kg Trimethylolpropan/2-Ethylhexansäure-monoester
15 (Beispiel Ia), 1,88 kg Monoethylenglykol, 5,00 kg Hexan-
diol-1,6, 7,37 kg Adipinsäure, 8,38 kg Isophthalsäure
und 45 g DYNAPOL A 1 V.^(R)₂).

Bei ca. 140° C beginnt die Wasserabspaltung, die unter
Kontrolle der Kolonnenkopftemperatur (ca. 105° C) durch-
geführt wird.

Nach 2 bis 3 Stunden ist die Endtemperatur von 240° C
erreicht. Nach 5 bis 6 Stunden sind 3,70 kg Destillat
angefallen.

25 Es werden 15 g Octylenglykoltitanat zugegeben und Vakuum
angelegt. Nach ca. 3 Std. bei Druckverminderung auf bis
zu 10 mbar sind die Endkennzahlen erreicht.

Das Vakuum wird mit Stickstoff aufgehoben und das Pro-
dukt gekühlt.

30 Kenndaten: SZ 1 mg KOH/g $\bar{M} = 3.200 - 4.800$
OHZ 33 mg KOH/g
V₂₀ 948 Pa.s
T_g -34°C

35 Im Destillat findet sich der Überschuß des Ethylenglykols

- 1 jedoch praktisch nicht Hexandiol und 2-Ethylhexansäure. Dementsprechend findet sich der Rest der 2-Ethylhexansäure als Alkylseitenkette an den Trimethylolpropanrest im Polyester gebunden, was durch Analysen bestätigt wird.
- 5 Das Verhältnis der Estersegmente zu Alkylseitenketten beträgt 1 : 0,40 Mol.

2) wie in Beispiel 2

- 10 Beispiele 4 bis 11 sowie Vergleichsbeispiele A bis C
Beispiel 11 wird wie folgt durchgeführt:
50,6 g Monoethylenglykol (0,817 mol) und 0,122 g Butyl-
titanatlösung 35,8 %ig in 2-Ethylhexandiol-1,3 wurden
mit 97,0 g Monoester der 2-Ethylhexansäure des Trimethy-
15 lolpropans (0,35 Mol) in einem Rundkolben mit aufgesetzter
Kolonne, Thermometer und Rührer unter Stickstoffatmos-
phäre erwärmt. Bei ca. 80° C erfolgte die Zugabe von
136 g Dicarbonsäuregemisch (C₄-C₆) (1 Mol). In 30 Minu-
ten wurde die Temperatur auf 150° C, bei beginnender Re-
20 aktionswasserabspaltung, gesteigert. Nach 4 Stunden wur-
den 240° C erreicht bei einer SZ von 14,5 mg KOH/g. Nach
weiteren 60 Minuten betrug die SZ 14,0 mg KOH/g. Es wur-
de ein Vakuum von 100 mbar angelegt und auf 20 mbar ge-
senkt. Nach 3 Stunden wurde durch Brechen des Vakuums und
25 Kühlen des Produktes die Kondensation beendet.
Das Produkt hatte eine SZ von 1,4 mg KOH/g und eine OHZ
von 40 mg KOH/g und eine Glastemperatur von unter -20° C.
- 30 Die Beispiele 4 bis 10 und die Vergleichsbeispiele A bis
C werden aus den in der Tabelle 1 enthaltenen Bestandtei-
len in den genannten Molverhältnissen und gleichen Be-
dingungen wie in Beispiel 11 hergestellt, wobei der glei-
che Überschuß von Ethylenglykol verwendet wird. Die Poly-
35 kondensation wird bei einer Säurezahl unter 2 bei Errei-

- 1 chen der OH-Zahl von 40 abgebrochen. Die Molgewichte (M) liegen zwischen 2.600 und 3.500.

Beispiel Ia

- 5 Darstellung des Monoesters aus 2-Ethylhexansäure und Trimethylolpropan

165,6 g 2-Ethylhexansäure (1,15 Mol) wurden in einem Rundkolben mit aufgesetzter Kolonne, Thermometer und Rührer unter Stickstoffatmosphäre erwärmt und 134,0 g Trimethylolpropan (1,0 Mol) sowie 0,86 g Ester der phosphorigen Säure (H_3PO_3) hergestellt aus Versaticsäureglycidylester und H_3PO_3 und 0,137 g Butyltitanatlösung 36,8 %ig zugegeben. Nach 60 Minuten wurden 185°C erreicht, bei beginnender Abspaltung des Reaktionswassers.

15 Nun wurde die Reaktionstemperatur auf 255°C gesteigert. Nachdem 93,6 % Reaktionswasser abdestilliert war, wurde die aufgesetzte Kolonne entfernt und auf den unteren Weg umgestellt. Bei Erreichen einer SZ von ca. 6,2 mg KOH/g wurde durch Kühlen des Produktes die Kondensation beendet. Im Produkt sind 1,0 Mol 2-Ethylhexansäure je Mol Trimethylolpropan enthalten.

Beispiel Ib

- 25 Trimellitsäure-2-ethylhexylester

In einen 1 l-Rundkolben werden 193 g (1 Mol) Trimellitsäureanhydrid und 234 g (1,8 Mol) 2-Ethylhexanol sowie 0,2 g Octylenglykoltitanat vorgelegt. Unter N_2 -Einleitung und Rühren wird auf 150°C erhitzt, wobei die Wasserabspaltung beginnt. Innerhalb 4 Stunden wird die Temperatur auf 220°C gesteigert, das Destillat wird mittels einer Vigreux-Kolonne getrennt, die Kopftemperatur beträgt hierbei 100 bis 105°C . Die Badtemperatur wird so lange gehalten, bis die Kopftemperatur unter 80°C fällt. Das

- 22 -

- 1 Produkt besitzt eine Säurezahl von 150 ± 10 mg KOH/g.
Im Produkt sind 1,7 Mol 2-Ethylhexanol je Mol Trimellit-
säure enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

T A B E L L E 1
Molverhältnisse und Eigenschaften
der hergestellten Polyester

Beispiel	IS	TPS	PS	DCS	AS	TTE	MEG	DEG	HD	GV	TNME	Glas- temp. (°C)	Visk. Pa.s 20°C
1	--	--	--	--	--	100 ^x	--	100	--	--	--	-38	80
2	--	--	67	--	33	--	--	47	--	53 ^{xx}	--	-15	4.350
3	50	--	--	--	50	-- ^{xxx}	25	--	35	--	40 ^x	-34	950
4	--	25	25	--	--	50 ^{xxx}	100	--	--	--	--	-10	3.100
5	--	--	--	--	--	100 ^{xxx}	100	--	--	--	--	-53	1.200
6	--	20	20	60	--	--	70	--	--	--	30 ^x	-22	1.800
7	--	20	20	60	--	-- ^{xxx}	70	--	--	--	30 ^{x3}	-30	1.900
8	--	10	10	60	--	20 ^{xx}	100	--	--	--	--	-23	2.000
9	--	10	10	60	--	20 ^{x2}	100	--	--	--	--	-26	1.700
10	--	--	--	60	--	40 ^{xxx}	100	--	--	--	--	-31	300
11	--	--	--	100	--	--	70	--	--	--	30 ^x	-41	130
A	--	50	50	--	--	--	100	--	--	--	--	+55	fest
B	--	20	20	60	--	--	100	--	--	--	--	-12	2.300
C	--	--	--	100	--	--	100	--	--	--	--	-35	140

1 Zu Tabelle 1:

- PS = Phthalsäure
 TPS = Terephthalsäure
 AS = Adipinsäure
 5 IS = Isophthalsäure
 DCS = aliphatische Dicarbonsäure von C₄ bis C₆ - Gesamt-
 kohlenstoff (Gemisch gleicher Teile)
 MEG = (Mono-)Ethylenglykol
 DEG = Diethylenglykol
 10 HD = Hexandiol-1,6
 TTE = Trimellitsäure-alkylester
 GV = Glycidylester der Versaticsäure 10
 TMME = Trimethylolpropan-monoester

 15 x = Tri-2-Ethylhexylester
 xx = Versaticsäure-10-ester
 xxx = Mono-2-Ethylhexylester
 x2 = Monolaurylester
 x3 = Kokosfettsäureester

20

Beispiel 12 bis 15

- Beispiel 2 wird wiederholt, wobei jedoch die Menge des
 Glycidylesters variiert wird, nämlich auf 2 (Beispiel
 25 12), 20 (Beispiel 13), 40 (Beispiel 14) und 70
 (Beispiel 15), wodurch 98 Mol-% Diethylenglykol in Bei-
 spiel 12 und in den folgenden 80, 60 und 30 Mol-%
 Diethylenglykol im Produkt enthalten sind und ein dem
 30 Beispiel 2 entsprechender Überschuß Diethylenglykol im
 Ansatz verwendet wird.
 Mit steigendem Gehalt von Glycidylestern sinkt die Glas-
 temperatur Tg und die Viskosität.

35

1 Beispiele 16 bis 18

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei jedoch im Produkt 5 Mol-% (Beispiel 16), 20 Mol-% (Beispiel 17) und 50 Mol-% Trimethylolpropan-mono-2-ethylhexylester (Beispiel 18) und entsprechend 60 Mol-% (Beispiel 16), 45 Mol-% (Beispiel 16) und 15 Mol-% (Beispiel 17) MEG bei gleichen Anteilen von 35 Mol-% Hexandiol-1,6 und jeweils 50 Mol-% Isophthalsäure und 50 Mol-% Adipinsäure enthalten ist. Im Ansatz wird ein Überschuß MEG zugesetzt und mit Fortschreiten der Polykondensation entfernt. Die Produkte haben eine OHZ von 40.

15 Beispiel 19

Polyester mit Alkylseitenketten

aus* Adipinsäure	60 Mol-%
Phthalsäureanhydrid	40 Mol-%
Cardura E 10 ^R	33 Mol-%
20 Hexandiol-1,6	55 Mol-%
Neopentylglykol	12 Mol-%

Entsprechend der Verfahrensweise von Beispiel 2 wurde ein Alkylseitenkettenpolyester hergestellt aus folgenden Ausgangsstoffen:

25 Glycidylester von Versaticsäure E10 (Cardura (R)_{E10}) = 8,89 kg; Hexandiol-1,6 = 7,66 kg; Neopentylglykol = 1,48 kg und den Säurekomponenten Adipinsäure = 8,94 kg; Phthalsäureanhydrid = 6,04 kg sowie Dynapol A1V^(R) (vgl. 30 Beispiel 2) = 67 g; Octylenglykoltitanat = 22,5 g.

Kennzahl SZ < 1, OHZ = 30, V₂₀ = 795 Pa.s, TG = -31° C

1 Beispiel 20

Polyester mit Alkylseitenketten der Zusammensetzung

	Adipinsäure	40 Mol-%
	Phthalsäureanhydrid	40 Mol-%
5	Isophthalsäure	20 Mol-%
	Cardura ^R E10	33 Mol-%
	Hexandiol-1,6	50 Mol-%
	Neopentylglykol	17 Mol-%

10

Entsprechend der Verfahrensweise von Beispiel 2 wurde der Polyester aus folgendem Ausgangsstoff hergestellt: Gylcidylester von Versaticsäure 10 (Cardura^R E10) = 8,78 kg; Hexandiol-1,6 = 6,89 kg; Neopentylglykol = 2,07 kg; Adipinsäure = 5,89 kg; Phthalsäureanhydrid = 5,97 kg; Isophthalsäure = 3,35 kg sowie Dynapol A1V^(R) = 67 g und Octylenglykoltitanat = 22,5 g.

15

Der erhaltene Polyester hatte die Kennzahlen:

20 Säurezahl unter 1, OHZ = 38, $V_{20} = 2.610$ Pa.s, TG = -22°C .

Beispiel 21

Polyester mit Alkylseitenketten der Zusammensetzung

	Adipinsäure	100 Mol-%
25	Hexandiol-1,6	35 Mol-%
	Monoethylenglykol	25 Mol-%
	Trimethylolpropan-monoester der Ethylhexylsäure	40 Mol-%

30 Entsprechend der Verfahrensweise von Beispiel 2 wurde ein Polyester hergestellt aus den Ausgangsstoffen:

Adipinsäure = 15,19 kg; Hexandiol-1,6 = 4,97 kg; Monoethylenglykol = 1,87 kg; Trimethylolpropan-mono-ethylhexylester (vgl. Beispiel Ia) = 13,40 kg sowie Dynapol A1V^(R) = 30 g und Octylenglykoltitanat = 15 g.

35

Kennzahlen: SZ unter 1, OHZ = 24, $V_{20} = 70,8$ Pa.s, TG = -50°C

1 Beispiele für Funktionalisierung mit Acrylaten

Beispiel II a

5 Herstellung des IPDI/HEA - 1:1 - Adduktes

Rohstoffe für 100 kg:

Isophorondiisocyanat (IPDI) 65,68 kg

2-Hydroxyethylacrylat(HEA) 34,32 kg

Dibutylzinndilaurat (DBTL) 50 g

10 Polymerisationsinhibitor 50 g

(2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)

In einem Reaktor werden IPDI, DBTL und der Polymerisationsinhibitor vorgelegt und auf 40° C erwärmt. HEA wird
 15 unter Rühren während 3 Std. gleichmäßig zudosiert. Sobald durch exotherme Reaktion die Temperatur auf 60° C ansteigt, wird gekühlt, so daß die Temperatur 80° C nicht übersteigt, jedoch 50° C nicht unterschritten werden. Nach beendeter HEA-Zugabe wird so lange der Reaktorinhalt
 20 auf 60° C gehalten, bis der NCO-Gehalt auf 12,2 % (nach 2 Std.) gesunken ist. Viskosität von 8.000 bis 12.000 mPa.s bei 20° C. Das Produkt kann für kurze Zeit an der offenen Luft gehandhabt werden, muß jedoch bei
 25 längerer Aufbewahrung gegen Luftfeuchtigkeit in geschlossenen Fässern geschützt werden.

30

35

1 Funktionalisierung von Polyestern durch Acrylierung

Beispiel F1

- 5 Der Polyester nach Beispiel 2 wird direkt nach der Herstellung auf 120° C abgekühlt und das Vakuum auf 400 mbar eingestellt bzw. ein fertiger Polyester nach Beispiel 2 wird auf 120° C bei einem Vakuum von 400 mbar erwärmt. Unter Rühren werden je 100 kg des Polyesters nach Beispiel 2
10 12,5 kg des Addukts nach Beispiel IIa zugegeben und 1 Std. gerührt bis der NCO-Gehalt auf unter 0,2 % abgesunken ist.

Durch diese Reaktion wurden die Hydroxylgruppen des Polyesters nach Beispiel 2 von ursprünglich einer OH-Zahl von
15 40 zu 50 % umgesetzt, so daß nunmehr anstelle der Hälfte aller Hydroxylgruppen Acrylatreste stehen. Ein solches Produkt wird A 50 genannt.

Viskosität bei 50° C 114 Pa.s TG -5° C

20 Beispiele F2 und F3

In entsprechender Weise wie Beispiel F1 wird der Polyester nach Beispiel 2 mit 7,5 kg (Beispiel F2) und mit 17,5 kg (Beispiel F3) des Adduktes nach Beispiel IIa entsprechend Beispiel F1 umgesetzt.

- 25 In Beispiel F2 beträgt die Funktionalisierung 30 % der vorhandenen Hydroxylgruppe des Polyesters (Produkt A 30). Die Viskosität bei 50° C beträgt 192 Pa.s, TG -10° C.

- 30 Das Produkt von Beispiel F3 ist zu 70 % funktionalisiert (Produkt A 70). Die Viskosität bei 40° C beträgt 310 Pa.s, TG -4° C.

Beispiel F4

- 35 Nach der Verfahrensweise des Beispiels F1 wird der Poly-

- 1 ester nach Beispiel 1 mit 12,5 kg des Produktes nach
Beispiel IIa je 100 kg des Polyesters zur Reaktion ge-
bracht. Es entsteht ein Produkt mit einer 50 %igen Funk-
tionalisierung der Hydroxylgruppen. Viskosität bei 50° C
5 beträgt 35 Pa.s, TG -32° C.

Beispiel F5

- Der Polyester nach Beispiel 3 wird entsprechend der Ver-
fahrensweise des Beispiels F1 mit 12,5 kg des Adduktes
10 nach Beispiel IIa zur Reaktion gebracht. Es entsteht ein
funktionalisierter Polyester mit Viskosität bei 50° C
von 88 Pa.s, TG -25° C.

Beispiel F6

- 15 Der Polyester nach Beispiel 2 wird auf 150° C unter Rüh-
ren erwärmt und mit 11,8 kg Phthalsäureanhydrid je 100kg
des Polyesters versetzt. Nach 30 min. ist die Hydroxyl-
zahl auf 17 mg KOH/g gesunken, während die Säurezahl
20 18 mg KOH/g erreicht. Darauf werden 9,1 kg Glycidylmeth-
acrylat sowie 50 g Hydrochinon als Polymerisationsinhibi-
tor zugesetzt und weitere 30 min. bei 150 bis 170° C un-
ter Rühren umgesetzt. Das Produkt wird abgekühlt und ab-
gefüllt. Die Säurezahl beträgt 2 mg KOH/g, die Viskosi-
25 tät bei 20° C beträgt 4.500 Pa.s, TG -10° C.

Beispiel F7

- Der Polyester nach Beispiel 2 wird auf 150° C unter Rüh-
ren erwärmt. Pro 100 kg des Polyesters werden 4,6 kg
30 Methylacrylamidoglykolat-methylether (MAGME) sowie 50 g
p-Toluolsulfonsäure und 50 g Hydrochinon zugegeben und
anschließend weitere 50 min. bei 150° C reagieren gelas-
sen.
35 Es entsteht ein Polyester, dessen Hydroxylgruppen zu 50%
acryliert sind.

- 30 -

1 Viskosität bei 20° C 4.300 Pa.s, TG -15° C.

Beispiel F8

Harzzusatz

5 Der funktionalisierte Polyester nach Beispiel F2 wird in Mengen von 800 Teilen mit 200 Teilen Polyvinylmethylether (Lutonal M 40 der Fa. BASF) bei 70° C in einem Knetter homogenisiert.

10 Soweit die Vernetzung mit UV-Strahlen ausgeführt wird, werden danach 1 % Darokur 1173 der Fa. Merk als Photo-initiator zugefügt.

15

20

25

30

35

1 Vernetzung zu Haftklebstoffen aus funktionalisierten
Polyestern

V 1 - Elektronenstrahlvernetzung

- 5 Mittels einer Rakel wird auf ein Papier von 80 g/m^2 oder eine entsprechende Kunststofffolie einer der in den Beispielen F genannten funktionalisierten Polyestern bei 100°C mit einem Auftragsgewicht von 20 g/cm^2 aufgetragen und bei einer Strahlendosis von 3 Mrad mittels eines Elektronenstrahlers (Elektrocurtain Fa. Energy Sciences Int.) vernetzt.

15 V 2 - UV-Strahlenvernetzung

- Die unter V1 genannte Auftragsweise und die dort genannten Polyester werden in gleicher Weise und bei gleichen Temperaturen verwendet, wobei stets als Photoinitiator 1 % Darocur 1173 (Fa. Merk) im funktionalisierten Polyester verteilt ist.
- 20 Die Vernetzung erfolgt durch eine Bestrahlungszeit von 0,5 sec. mittels eines UV-Strahlers, Hersteller: Fa. Theimer, mit Strahlungsleistung von 100 W/cm .
- 25 Es können auch Auftragstemperaturen von 50°C aufwärts gewählt werden, soweit die funktionalisierten Polyester eine voranstehend genannte niedrige Viskosität aufweisen.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Haftklebstoffe sind
30 in der nachfolgenden Tabelle genannt.

- 32 -

T A B E L L E 2

Polyester n. Beispielen	Acryl.-Grad	Vernet- zung	Schälkraft (N/2,5cm)	Scherstand- festigkeit	Quick-Stick (N/2,5 cm)	Kugelroll- Tack (cm)
1 + F4	50	UV	4	10 min.	2	--
3 + F5	50	UV	20	2,5 h	5	4
3 + F5	50	EB	10	2,0 h	5	20
2 + F2	30	EB	18	9,0 h	18	20
2 + F1	50	UV	19	45 min.	--	20
2 + F3	70	UV	4	2,0 h	--	20
2 + F8	30	EB	23	24,0 h	20	20
2 + F7	50	UV	20	8,0 h	--	20
2 + F6	50	UV	12	2,0 h	--	20

- 1 -

1 Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur flüssige Hydroxylpolyester mit OH-Zahlen von 10 bis 100 aus zwei- und multifunktionellen Ausgangsstoffen, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h über Ester- und/oder Etherbindungen von tri- oder multifunktionellen Carbonsäuren und/oder Triolen oder multifunktionellen Polyolen und/oder Hydroxydicarbonsäuren entlang der Hauptkette der Polyester gebundene geradkettige oder verzweigte Alkylseitenketten von 4 bis 36 C-Atomen, wobei das Molverhältnis von Estersegmenten der Hauptkette zu Alkylseitenketten 1,0 zu 0,02 bis 2,0 beträgt, mit Glasumwandlungspunkten kleiner als 0°C vorzugsweise kleiner als -20°C .
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenlänge der geradkettigen oder verzweigten Alkylseitenketten vorzugsweise 4 bis 18 Kohlenstoffatome beträgt.
3. Polyester nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylseitenketten die von aliphatischen Monoalkoholen in deren Partialestern von Polycarbonsäuren mit durchschnittlich zwei polyesterbildenden Carboxylgruppen im Molekül der Polycarbonsäure sind.
4. Polyester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylseitenketten die von aliphatischen Monoalkoholen in Tricarbonsäure-monoester dieser Monoalkohole sind.
5. Polyester nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylseitenketten die von aliphatischen Monocarbonsäuren in deren Partialestern von Polyolen mit durchschnittlich zwei polyesterbildenden Hydroxylgruppen im Molekül der Polyole sind.

- 2 -

- 1 6. Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die Alkylseitenketten die von aliphatischen Monocar-
bonsäuren in Glycidylmonoester oder Trimethylolpropan-
monoester diese Monocarbonsäuren sind.
- 5
7. Polyester nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Alkylseitenketten die von aliphati-
schen Monoalkoholen in deren Partialethern von Poly-
olen mit durchschnittlich zwei polyesterbildenden Hy-
droxylgruppen im Molekül der Polyole sind.
- 10
8. Polyester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
die Alkylseitenketten die von aliphatischen Monoalkoho-
len in Triol-monoethern diese Monoalkohole sind.
- 15
9. Polyester nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Alkylseitenketten die von Partial-
estern oder Partialethern aliphatischer Hydroxycarbon-
säuren mit durchschnittlich zwei polyesterbildenden
Gruppen je Molekül der Hydroxycarbonsäure sind.
- 20
10. Polyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
die Alkylseitenketten die von Monoestern oder Mono-
ethern von Monohydroxydicarbonsäuren oder Dihydroxy-
monocarbonsäuren sind.
- 25
11. Polyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, mit
einer breiten Verteilung des Molekulargewichts im Be-
reich zwischen 1.000 bis 10.000, vorzugsweise 2.000
bis 5.000.
- 30
12. Polyester nach einem der vorangehenden Ansprüche, mit
Hydroxylzahlen von 20 bis 50 mg KOH/g.
- 35

- 1 13. Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit OH-Zahlen von 10 bis 100 aus zwei- und mehrfunktionellen Ausgangsstoffen, wobei im Überschuß bei der Polyesterbildung vorhandene Diöle im Laufe der Polyesterbildung entfernt werden nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als difunktionelle polyesterbildende Bestandteile aliphatische Diöle und aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren, als trifunktionelle Bestandteile, Tri- oder Polycarbonsäuren, Tri- oder Polyöle oder Hydroxycarbonsäuren, deren polyesterbildende Derivate und Monoalkanole und/oder aliphatische Monocarbonsäuren als freie Verbindung oder als Ester bzw. Ether der trifunktionellen polyesterbildenden Bestandteile eingesetzt werden, wobei mindestens je dritte oder höhere Carboxyl- oder Hydroxylfunktion der trifunktionellen polyesterbildenden Bestandteile ein oder mehr Mole Monoalkanol oder aliphatische Monocarbonsäure als freie Verbindung oder Ester bzw. Ether vorhanden sind und zu Polyestern umgesetzt werden.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die trifunktionellen Bestandteile als Monoalkylester von Tricarbonsäuren oder Glycidylmonocarbonsäureester eingesetzt werden.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Tricarbonsäuredialkyl- oder trialkylester eingesetzt werden und die Monoalkanole bis auf eine Alkoholgruppe je Tricarbonsäure bei der Polyesterbildung abgespalten werden.
- 35 16. Polyester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Monoalkanole und/oder aliphatische Monocarbonsäuren als freie Verbindung im Überschuß gegenüber den

- 1 dritten und höheren Funktionen von polyesterbildenden Bestandteilen bei der Veresterung und Polyesterbildung vorhanden sind und der Überschuß am Ende der Polyesterbildung entfernt wird.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenlänge der geradkettigen oder verzweigten Monoalkanole oder aliphatischen Monocarbonsäuren 4 bis 36, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome beträgt.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoalkanole und/oder aliphatischen Monocarbonsäuren vorzugsweise verzweigt sind und sehr bevorzugt 2-Ethylhexanol, ggf. tert.-Butanol, 2-Ethylhexansäure, Isooktansäure, Isononansäure oder α , α -verzweigte gesättigte Monocarbonsäuren als freie Verbindungen oder als Ester bzw. Ether von tri- oder höher funktionellen polyesterbildenden Bestandteilen eingesetzt werden.
- 15 19. Verwendung der Polyester nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche als Beschichtungsmassen oder Klebstoffe, vorzugsweise in von Lösungsmitteln freier oder lösungsmittelarmer Form.
- 20 20. Verwendung nach Anspruch 19 als Klebstoffe zusammen mit Vernetzern oder nach Umsetzung mit vernetzbaren Verbindungen als Reaktivklebstoffe.
- 25 21. Verwendung nach Anspruch 19 als Haftklebstoffe mit nach Vernetzung verbleibender Klebkraft durch Umsetzung von 10 bis 90 % der Hydroxylgruppen mit Methacryl- oder Acrylverbindungen und Bildung von (Meth-)acrylendgruppen und Vernetzung der (Meth-)acrylgruppen durch UV- oder ES-Strahlen.
- 30 35



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86106289.1

22 Anmeldetag: 07.05.86

51 Int. Cl.³: **C 08 G 63/20**
C 08 G 63/60, C 08 G 63/66
C 09 D 3/64, C 09 J 3/16

30 Priorität: 07.05.85 DE 3516352
18.04.86 DE 3613083

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.11.86 Patentblatt 86/46

88 Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 16.09.87

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 1261
D-5210 Troisdorf, Bez. Köln(DE)

72 Erfinder: **Müller, Hartmut, Dr.**
Siebengebirgsallee 19
D-5210 Troisdorf(DE)

72 Erfinder: **Huber, Hans, Dr.**
Im Korresgarten 68
D-5204 Lohmar(DE)

72 Erfinder: **Franzmann, Gieselher, Dr.**
Markerbenhöhe 22
D-5810 Witten(DE)

72 Erfinder: **Elmenthaler, Bernd**
Hellerstrasse 56
D-4600 Dortmund(DE)

54 **Seitenketten enthaltende Polyester und deren Verwendung.**

57 Neue, bei Raumtemperatur flüssige, Hydroxylpolyester mit niedrigen Viskositäten bei relativ hohem Molekulargewicht und sehr niedrigen Glastemperaturen besitzen Alkylseitenketten in im wesentlichen regelmäßiger Anordnung entlang vorzugsweise unverzweigten oder wenig verzweigten Polyesterketten und entstehen durch Umsetzung von Monocarbonsäuren und/oder Monoalkanolen bzw. deren Estern oder Ethern von Polyesterbausteinen mit weiteren polyesterbildenden Derivaten.

Die neuen Polyester können besonders vorteilhaft nach Funktionalisierung für Beschichtungen oder als Klebstoffe verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die lösungsmittelfreie oder lösungsmittelarme Verwendbarkeit.

EP 0 201 100 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0201100

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 6289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US-A-4 147 737 (SEIN et al.) * Beispiele I-III *	1,3,13 ,14	C 08 G 63/20 C 08 G 63/60 C 08 G 63/66 C 09 D 3/64 C 09 J 3/16
A,P	EP-A-0 150 476 (DYNAMIT NOBEL) * Ansprüche 1, 2 *	1-19	
A	DE-A-2 833 438 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORP.) * Ansprüche 1, 5, 11 *	1-19	
A,D	US-A-4 423 179 (GUAGLIARDO) * Spalte 1, Zeile 52 - Spalte 2, Zeile 18 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 G 63/00 C 09 D 3/00 C 09 J 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1987	Prüfer KRAIL
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)